Über die

Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung

als

Magnesiumpyrophosphat,

insbesondere nach der Molybdänmethode.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hugo Neubauer

Assistent an der agriculturchemischen Versuchsstation Pommritz.

(Leopold Voss, Hamburg)

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0224

Über die

Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung

als

Magnesiumpyrophosphat,

insbesondere nach der Molybdänmethode.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hugo Neubauer

Assistent an der agriculturchemischen Versuchsstation Pommritz.

(Leopold Voss, Hamburg)

1893.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Bei der hohen Bedeutung der Phosphate für die Landwirtschaft ist eine vollkommen zuverlässige Methode der Phosphorsäurebestimmung von ganz besonderer Wichtigkeit. Bei genauen Bestimmungen der Phosphorsäure wird fast ausschliefslich nach der Molybdänmethode verfahren. Das Wesentliche derselben besteht in folgendem: Man scheidet die Phosphorsäure aus ihrer Lösung als Ammoniumphosphomolybdat ab, zersetzt diese Verbindung durch Ammoniak, fällt sodann die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat und führt dieses Salz in die für die Wägung geeignete Verbindung Magnesiumpyrophosphat über.

In ihren Grundzügen ist die Molybdänmethode von Sonnenschein zuerst angegeben (*Journ. pr. Chem.* **53**, 339) und später zum Gegenstand so zahlreicher Abhandlungen gemacht worden wie kaum ein anderes analytisches Verfahren. Nur der wichtigsten Arbeiten sei kurz gedacht.

Besonders durch R. Fresenius' Versuche (*Zeitschr. anal. Chem.* **3**, 446) wurden die einfachen Bedingungen klargelegt, die zur vollständigen Abscheidung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat eingehalten werden müssen; nicht so leicht aber erschien die quantitative Überführung der abgeschiedenen Phosphorsäure in vollkommen reines Magnesiumammoniumphosphat $MgNH_4PO_4$. Nach der Vorschrift von R. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* **6**, 403) löst man den gelben Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat in verdünnter Ammoniaklösung, setzt dann tropfenweise Salzsäure zu, bis der wieder entstehende gelbe Niederschlag sich nicht mehr sofort, sondern schon mit einer gewissen Langsamkeit löst, fügt Magnesiamischung (eine ammonchloridhaltige Lösung von Magnesiumsulfat in verdünnter Ammoniaklösung) zu und sodann noch soviel verdünnte Ammoniaklösung, bis die Flüssigkeit ziemlich genau 110 ccm beträgt. Zum Gewicht des geglühten Niederschlags schrieb Fresenius vor, 2 mg zu addieren wegen der Löslichkeit des Niederschlags in einer Flüssigkeit, welche freies Ammoniak und Ammonchlorid enthält. Die Richtigkeit der letzteren Angabe wurde von verschiedenen Chemikern geprüft, so von Kubel (*Zeitschr. anal. Chem.* 8, 125), von Heintz (*Zeitschr. anal. Chem.* **9**, 16) und auf

Fresenius' eigene Veranlassung von Kissel (*Zeitschr. anal. Chem.* 8, 169). Die Untersuchungen stimmen alle darin überein, dafs die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats unter den bei der Analyse obwaltenden Verhältnissen zu gering sei, um eine Korrektion zu rechtfertigen. Dieselbe ist auch seitdem in Wegfall gekommen. Bisher hatte man fast stets die Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiumsulfat bewirkt, obwohl dadurch leicht der Niederschlag durch basisches Magnesiumsulfat verunreinigt wurde. Zur Vermeidung dieses Fehlers empfahlen deshalb besonders Abesser, Jani und Märcker (*Zeitschr. anal. Chem.* **12**, 239) nachdrücklich die Verwendung von Magnesiumchlorid. In ihrer Abhandlung geben dieselben auch eine genaue Beschreibung der Ausführung der Molybdänmethode. Hervorzuheben sind besonders folgende Punkte:

„Der gröfste Teil des beim Lösen auf dem Filter unvermeidlichen Ammoniaküberschusses wird mit Salzsäure neutralisiert, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr schnell, sondern nur allmählich wieder auflöst.“ (Fresenius.)

„Das Ausfällen der Phosphorsäure aus der schwach ammoniakalischen Lösung geschieht durch Chlormagnesiummixtur; dieselbe wird bereitet aus 110 g krystallisiertem Chlormagnesium, 140 Salmiak, 700 Ammoniakflüssigkeit (käufliche) und 130 Wasser.“

„Nach dem Zusatze der Magnesiamixtur versetze man mit $^1/_3$ Volumen käuflicher konzentrierter Ammoniakflüssigkeit, aber so, dafs das Volumen der Flüssigkeit zusammen nicht 100—110 ccm übersteigt.“

Während Abesser, Jani und Märcker die oben angeführte Vorschrift von Fresenius annahmen, vor dem Fällen den Ammoniaküberschufs durch Salzsäure abzustumpfen, die Magnesiamischung zu der annähernd neutralisierten Lösung zu fügen und erst hinterher durch Zusatz einer bestimmten Menge Ammoniak die Fällung zu vervollständigen, fanden Peitzsch, Rohn und P. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* **19**, 444), dafs hierbei das Mitfällen basischer Magnesiaverbindungen nicht ausgeschlossen ist. Sie schrieben vor, die Magnesiamischung tropfenweise unter Umrühren der ammoniakalischen Phosphorsäurelösung zuzufügen, wie man sie durch Lösen des gelben Niederschlages in Ammoniak erhält, und zeigten, dafs dann das umständliche Neutralisieren ganz unnötig sei.

Ein Beschlufs der im November 1881 in Halle a. S. abgehaltenen Versammlung von Vorständen agrikulturchemischer Versuchsstationen, Handelschemikern und Fabrikanten hob ausdrücklich hervor, dafs

die von Abesser, Jani und Märcker beschriebene Ausführung der Molybdänmethode sich allgemein als absolut zuverlässig bewährt habe, und empfahl das Verfahren von Peitzsch, Rohn und Wagner zur Prüfung (*Jahresb. Agric.-Ch.* **25**, 348).

Fresenius schreibt in der 6. Auflage seiner *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse* (2. Band, Seite 692), also nach dem Bekanntwerden aller oben genannten Arbeiten, ein etwas abgeändertes Verfahren vor:

Nach dem Lösen des gelben Niederschlags fügt man zu der Lösung, um den Überschufs des Ammoniaks genauer bemessen zu können, verdünnte Salzsäure, bis der gröfste Teil des Ammoniaks neutralisiert ist (der entstehende Niederschlag mufs sich beim Umrühren noch einigermafsen leicht lösen) und fügt dann 6 bis 8 ccm unverdünnte Ammoniaklösung zu. Zu der Flüssigkeit, welche nicht mehr als 70 bis 75 ccm betragen soll, fügt man alsdann tropfenweise unter Umrühren 15 bis 20 ccm Magnesiamischung (nach Märcker bereitet) und schliefslich noch soviel unverdünnte Ammoniakflüssigkeit, dafs die Menge der im ganzen vorhandenen etwa ein Viertel der Flüssigkeit beträgt.

Man sieht, es herrscht eine ziemliche Mannigfaltigkeit unter den genauen Regeln zur Phosphorsäurebestimmung, und es lohnte sich vielleicht schon der Mühe, zu untersuchen, ob die immerhin geringfügig erscheinenden Abweichungen das Ergebnis wesentlich beeinflussen. Führten die verschiedenen Wege zum gleichen Ziele, so wäre der einfachste auch der beste.

Wiederholte Differenzen indessen bei Phosphorsäurebestimmungen legten die Vermutung nahe, dafs die Schuld daran nicht der Analytiker, sondern die Methode trage. Vergleichende Phosphorsäurebestimmungen, ausgeführt im Jahre 1892 von den meisten deutschen agrikulturchemischen Versuchsstationen, bestätigten diesen Verdacht in vollem Mafse, dafs die Molybdänmethode in den jetzt üblichen Ausführungsweisen nicht verdient, für so vollkommen zuverlässig gehalten zu werden, als man bisher annimmt.

Um nun Grösse und Ursache des Fehlers der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat nach der Molybdänmethode zu ermitteln, wurde die im folgenden dargelegte Untersuchung begonnen. Die Einschränkung auf die Molybdänmethode erwies sich später als unnötig, jedoch wurde auf diese wichtige Bestimmungsweise das Hauptaugenmerk gerichtet.

Vor allem handelte es sich um Beschaffung eines Analysenmaterials, dessen Phosphorsäuregehalt einwandfrei festgestellt werden konnte. Bisher ist zu ähnlichen Untersuchungen oft Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4), auch Magnesiumammoniumphosphat ($MgNH_4PO_4$) gewählt worden. Die Verwendung dieser Salze ist jedoch nicht ratsam. Eine Lösung von Dinatriumphosphat zieht Kohlendioxyd an:

$$2Na_2HPO_4 + CO_2 = Na_2CO_3 + 2NaPO_3 + H_2O;$$

auch beim Glühen an der Luft nimmt das aus dem Dinatriumphosphat entstandene Pyrophosphat Kohlendioxyd auf, wie hier mein Kollege Max Kämnitz zuerst fand:

$$Na_4P_2O_7 + CO_2 = Na_2CO_3 + 2NaPO_3.$$

Man verunreinigt also beim Umkrystallisieren des Salzes und beim Abdampfen und Glühen der Lösung zum Zwecke der Gehaltsbestimmung das Salz mit Kohlendioxyd, ein unkontrollierbarer Fehler, der sich zwar auf ein sehr geringes Mafs beschränken, nicht aber mit vollkommener Sicherheit ganz vermeiden läfst.

Auch die Anwendung von Magnesiumammoniumphosphat begegnet verschiedenen Bedenken. Ich will hier ganz absehen von der Schwierigkeit, das Salz genügend rein darzustellen, sondern nur auf folgenden Übelstand hinweisen:

Das in einer Säure gelöste Salz fällt beim Zubringen von Ammoniak sofort aus, weil die Phosphorsäure schon ihr Fällungsmittel und zwar im äquivalenten Verhältnis enthält. Das Salz ist also sehr wenig geeignet zu Versuchen über die Art der Phosphorsäurefällung unter verschiedenen Bedingungen, und gerade diese Versuche können wichtige Aufschlüsse geben.

Die Umschau nach einer mit möglichst viel Vorzügen ausgestatteten Phosphorsäureverbindung traf schliefslich auf das Silberphosphat (Ag_3PO_4).

Folgende Eigenschaften machen dieses Salz zu einem geeigneten Material für Untersuchungen, bei denen es auf die Herstellung ganz genau bekannter Phosphorsäuremengen ankommt:

Das Salz läfst sich sehr rein herstellen (Darstellung siehe später!). Die Zersetzung durch das Licht ist bei vorsichtiger Behandlung fast verschwindend gering, die dadurch hervorgerufene Verunreinigung überdies genau bestimmbar, also keine Fehlerquelle.

Das Salz läfst sich durch einfaches Glühen in eine wägbare Form von genau bekanntem Phosphorsäuregehalt überführen. Da es nur 16.95 % P_2O_5 enthält, behaftet ein verhältnismäfsig grofser

Fehler bei der Bestimmung des Salzes die daraus berechnete Phosphorsäurezahl nur mit einem verhältnismäfsig kleinen Fehler.

Die Basis des Salzes läfst sich sehr genau bestimmen und daraus die Säure berechnen.

Das Salz läfst sich leicht in chemisch reine Orthophosphorsäurelösung von genau bekanntem Gehalt überführen.

Die Darstellung des Silberphosphats ist einfach: Man vermischt die Lösungen äquivalenter Mengen Dinatriumphosphat und Silbernitrat, macht die durch frei gewordene Salpetersäure saure Flüssigkeit mit Ammoniak fast neutral und wäscht das abgeschiedene Salz mit Wasser aus. Etwa noch vorhandene Verunreinigungen entfernt man durch Lösen des Salzes in ganz verdünnter Salpetersäure, Filtrieren der Lösung, nochmalige Fällung des Salzes und Auswaschen desselben. Das möglichst schnell getrocknete und schwach geglühte Salz bewahrt man vor Licht geschützt auf.

Folgende Analysen bestätigen die Reinheit des Präparats:

	berechnet:	gefunden:			
Ag_2O	83.05	83.00	83.05	82.98	83.02
P_2O_5	16.95	16.92	16.94	16.90	16.93.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat nach ihrer Abscheidung durch Ammoniummolybdat verfährt man meist entweder nach der Vorschrift von Abesser, Jani und Märcker oder nach der von Peitzsch, Rohn und Wagner (siehe Seite 4 ff). Der Unterschied beider Methoden liegt in der Hauptsache in der Reihenfolge der Zugabe von Fällungsmittel und Ammoniak. Deshalb mufs schliefslich nach der einen wie der anderen Methode dieselbe Phosphorsäuremenge niederfallen. Trotzdem stimmen die nach beiden Verfahren gefundenen Ergebnisse nicht überein, wie schon öfters, zuerst von P. Wagner in der oben angeführten Abhandlung, hervorgehoben wurde. Bei dem Versuche, die Ursache für diese Verschiedenheit und die Abweichung von der Wahrheit zu erforschen, sieht man bald, dafs das Verfahren nach Peitzsch, Rohn und Wagner viel einfachere Verhältnisse zeigt. Es ist deshalb für die Untersuchung zweckmäfsig, sich zunächst nur mit diesem zu befassen.

Dasselbe liefert stets zu niedrige Resultate, und zwar wächst der bei kleinen Phosphorsäuremengen verschwindend geringe Fehler mit der zur Analyse verwandten Phosphorsäuremenge. Die Fehlergröfse wurde zu bestimmen versucht durch Analyse einer Ortho-

phosphorsäurelösung, die in folgender Weise aus Silberphosphat erhalten war: 10 g Silberphosphat wurden geglüht, gewogen, in ganz verdünnter Salpetersäure gelöst, die sehr geringe Menge Rückstand bestimmt und von dem Gewicht des geglühten Salzes abgezogen. Die Differenz — das Gewicht des reinen Silberphosphats — ergab, mit 0.1695 multipliziert, das Gewicht der in der Lösung enthaltenen Phosphorsäure. Aus der verdünnten Lösung wurde durch Zusatz von Salzsäure in geringem Überschufs das Silber ausgefällt, ausgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure und Salzsäure eingedampft, mit Wasser verdünnt, von den durchs Filter gegangenen Spuren Silberchlorid getrennt und mit Wasser auf 500 ccm gebracht. Das Gewicht von 50 ccm Lösung = 0.1695 P_2O_5 wurde bestimmt und sodann die gewünschten Phosphorsäuremengen stets abgewogen. Die Phosphorsäure wurde in der üblichen Weise durch Molybdänlösung abgeschieden, der Niederschlag stets in 100 ccm $2^1/_2$ prozentiger Ammoniaklösung gelöst. Gefällt wurde die Phosphorsäure vorschriftsgemäfs mit soviel Kubikcentimeter der üblichen Magnesiamischung, als Centigramme P_2O_5 vorhanden waren. Das Glühen des Niederschlags wurde solange fortgesetzt, bis derselbe, längere Zeit der Gebläsehitze ausgesetzt, nicht mehr an Gewicht abnahm. Die folgenden Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren gut (bis auf ein paar Zehntelmilligramme) übereinstimmenden Analysen:

Zur Bestimmung verwandte P_2O_5 (berechnet)	Gefunden P_2O_5	Verlust P_2O_5
0.0845 g	0.0842	0.0003
0.1183 „	0.1173	0.0010
0.1524 „	0.1504	0.0020
0.1695 „	0.1668	0.0027

Man sieht, dafs der bei geringen Phosphorsäuremengen sehr kleine Fehler recht erheblich werden kann. Derselbe kann nur seinen Grund haben: 1. in der unvollständigen Abscheidung aus der sauren Lösung, 2. in der unvollständigen Abscheidung aus der ammoniakalischen Lösung, 3. in der Verflüchtigung eines Teiles der Phosphorsäure bei starker Glut. Die erste Möglichkeit ist vollkommen auszuschliefsen, denn das Ergebnis ist genau dasselbe, wenn man zur ammoniakalischen Phosphorsäurelösung eine entsprechende Menge Ammoniummolybdat fügt und direkt fällt. Eingehende Ver-

suche haben auch gezeigt, dafs trotz des grofsen Reichtums der ammoniakalischen Lösung an Ammonsalzen nur eine ganz unbedeutende Menge Phosphorsäure am Ausfallen verhindert wird. Es bleibt also nur die dritte Möglichkeit übrig, dafs Phosphorsäure beim Glühen fortgeht. Folgender Versuch ist geeignet, hierüber Klarheit zu verschaffen: Man bestreicht den Deckel des Tiegels, in dem man den Niederschlag glühen will, auf seiner Innenseite mit in Wasser aufgeschwemmtem, gefälltem Magnesiumhydroxyd, glüht bis zur Überführung in Magnesiumoxyd und wägt.[1] Sobald man nun nach Verbrennung des Filters den Niederschlag im Tiegel stärker zu glühen beginnt, legt man den vorbereiteten Deckel auf und erhitzt solange, bis das Gewicht des Niederschlags vollständig konstant geworden ist. Wie die folgenden Zahlen erweisen, hat dann das Gewicht des Deckels unter Umständen zugenommen.

	Gefundene P_2O_5	Zunahme des mit MgO versehenen Deckels
	g	g
Die Phosphorsäure wurde ohne Zusatz mit Magnesiamischung gefällt.	0.1142	0.0002
	0.2213	0.0004
	0.2220	0.0005
Vor dem Fällen 5 g Ammonmolybdat zugesetzt.	0.2177	0.0033
	0.2184	0.0038
Vor dem Fällen 5 g Ammonchlorid zugesetzt.	0.2171	0.0035
	0.2171	0.0038
Niederschlag nach dem Wagnerschen Verfahren erhalten.	0.1034	0.0005
	0.1251	0.0012
	0.1572	0.0020
Für chem. rein gehaltenes Magnesiumammoniumphosphat geglüht.	0.1366	0.0002

Daraus folgt der Satz: Fällte man die Phosphorsäure in ammoniakalischer Lösung nach dem Verfahren von Peitzsch, Rohn und Wagner durch langsames Zufügen von Magnesiamischung, und entstand der Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat in einer Ammonsalz-

[1] Wenn die Menge $Mg(OH)_2$ gering ist (etwa 3 mg MgO entsprechend), haftet der geglühte Überzug schön fest.

lösung, deren Konzentration ein gewisses Mafs übersteigt, so verflüchtigt sich ein Teil seiner Phosphorsäure bei starkem Glühen.

Die Gewichtszunahme des Tiegeldeckels mufs Phosphorsäure sein. Aus der Lösung des Deckelbeschlags in Salpetersäure fällt sie natürlich auf Zusatz von Molybdänlösung aus. Die Gewichtszunahme des vorbereiteten Tiegeldeckels beträgt soviel als der Phosphorsäureverlust bei Befolgung der Vorschrift von Peitzsch, Rohn und Wagner. Die oben beschriebene Methode gestattet also, in einfacher Weise den Fehler direkt zu bestimmen; um ihn überhaupt nachzuweisen, kann man auch anders verfahren. Auffällig ist es schon, dafs der nur der Hitze über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner ausgesetzte Niederschlag nur eine geringe Menge zu wenig wiegt, dafs das Gewicht eines gröfseren, nach der Molybdänmethode erhaltenen Niederschlags bei gesteigerter Glut aber oft noch mehrere Milligramm abnimmt. An diesem Verhalten können rückständige Spuren Molybdänsäure nur sehr wenig schuld sein, da ein in der angegebenen Weise gefällter Niederschlag nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion viel zu unbedeutende Mengen davon enthält. Bestreut man den Niederschlag vor dem Glühen mit einer bestimmten Menge Magnesium- oder Calciumoxyd, so ist sein Gewicht nach dem Glühen (nach Abzug des Zusatzes) gröfser als das eines ohne Zusatz geglühten Niederschlags, wenn beim Fällen aus ammoniakalischer Lösung viel Ammonsalze zugegen waren. Löst man einen nach der Molydänmethode erhaltenen Niederschlag nach dem Auswaschen in möglichst wenig Salzsäure, giebt Ammoniak im Überschufs und sodann ein paar Kubikcentimeter Magnesiamischung zu, so liefert der zweimal gefällte Niederschlag mehr Magnesiumpyrophosphat als der einmal gefällte, wenn beim erstmaligen Fällen viel Ammoniummolybdat in Lösung war.

Alle diese Erscheinungen machen folgenden Grund für die Flüchtigkeit der Phosphorsäure höchst wahrscheinlich:

Bei Anwesenheit von viel Ammonsalz ist die Möglichkeit gegeben, dafs nicht alle Phosphorsäure als $MgNH_4PO_4$ (Dimagnesiumammoniumphosphat), sondern ein Teil derselben als $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ (Monomagnesiumammoniumphosphat) ausfällt. Diese Verbindung zersetzt sich beim Glühen zunächt in Magnesiummetaphosphat, Ammoniak und Wasser:

$$Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 = Mg(PO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O,$$

und das Metaphosphat geht bei erhöhter Glut allmählich in Pyrophosphat über unter Verlust von Phosphorsäureanhydrid:

$$2Mg(PO_3)_2 = Mg_2P_2O_7 + P_2O_5.$$

Es fällt ein um so gröfserer Teil der Phosphorsäure als $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ aus, je konzentrierter die Ammonsalzlösung ist, in der die Fällung geschieht. Der bisher herrschenden Anschauung entgegen mufs man also bei der Molybdänmethode richtigere Resultate erhalten, wenn man das Volumen der ammoniakalischen Phosphorsäurelösung etwas gröfser wählt.

Ehe ich dazu übergehen kann, über das Verfahren von Abesser, Jani und Märcker zu reden, mufs ich die Besprechung einiger Versuche vorausschicken, welche geeignet sind, die etwas verwickelten Verhältnisse aufzuklären, die dabei obwalten.

Wenn man die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmen will, so hat man sich bei der Ausfällung als Magnesiumammoniumphosphat vor zwei entgegengesetzten Fehlern zu hüten. Der Niederschlag darf weder zu wenig, noch zuviel Magnesia enthalten. Es ist deshalb wichtig, das Vorhandensein dieser Fehler durch einfache Reaktionen feststellen zu können. Enthält der Niederschlag zu wenig Magnesia, so ist bei starker Glut eine entsprechende Menge Phosphorsäureanhydrid flüchtig und kann auf die oben angegebene Art nachgewiesen werden. Ob der Niederschlag zuviel Magnesia enthält, läfst sich bequem und sicher in der von Tollens angegebenen Weise finden (*Journ. Landwirtsch.* 1882, S. 48). Versetzt man nach seiner Angabe den in Wasser suspendierten geglühten Phosphorsäureniederschlag mit einer geringen Menge einer neutralen, wässerigen Lösung von Silbernitrat, so färbt sich, besonders wenn man erhitzt, ein Niederschlag, welcher überschüssiges Magnesiumoxyd enthält, infolge der Bildung von Silberorthophosphat gelb. Die Reaktion ist genügend empfindlich.

Es gilt nun zu untersuchen, unter welchen Umständen der Phosphorsäureniederschlag die für die genaue Bestimmung allein brauchbare Zusammensetzung $MgNH_4PO_4$ hat.

Schon aus dem oben über die Methode von Peitzsch, Rohn und Wagner Gesagten geht hervor, dafs bei Gegenwart von viel Ammonsalz der Niederschlag unter Umständen zu wenig Magnesiumoxyd enthält. Von vornherein liegt auch die Vermutung nahe, dafs die Magnesiumchloridmenge, welche beim Ausfällen des Niederschlags zugegen ist, einen wesentlichen Einflufs auf dessen Zusammensetzung

ausübt. Deshalb wurden zunächst Versuche mit Phosphorsäurelösung angestellt, welche das Magnesiumchlorid im äquivalenten Verhältnis enthält, also mit einer salzsauren Lösung von Magnesiumammoniumphosphat. Das Präparat war genügend rein, denn es gab nicht die Tollensche Reaktion mit Silbernitrat, und 0.3020 g davon verloren beim Glühen nur 0.0002 g P_2O_5.

50 ccm der Lösung von Magnesiumammoniumphosphat, entsprechend 0,2002 P_2O_5, wurden mit verschiedenen Mengen Ammonchlorid versetzt und sodann 25 ccm Wasser und 25 ccm 10%ige Ammoniaklösung zugefügt. Der Niederschlag entstand also stets in 100 ccm einer 2½%igen Ammoniaklösung. Es wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt. Nach seiner vollständigen Abscheidung wurde der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und mit aufgelegtem, mit Magnesiumoxyd versehenem Deckel geglüht. Von den beiden Filtraten wurde das eine mit Phosphorsalzlösung, das andere mit Magnesiamischung in geringer Menge versetzt und das Gewicht der dadurch abgeschiedenen Niederschläge bestimmt.

1. Kein Ammonchlorid zugefügt. Die Lösung enthielt nur soviel, als der zugesetzten Salzsäure entsprach: 0,3 g.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0.1996	0.0005	0.2001
0.1996	0.0006	0.2002

Im Filtrat:

P_2O_5 : Spur
MgO : 0.0005 g.

2. Soviel Ammonchlorid zugesetzt, dafs beim Ausfällen des Niederschlags 2.5 g zugegen waren.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0 1985	0.0016	0.2001
0.1986	0.0016	0.2002

Im Filtrat:

P_2O_5 : Spur
MgO : 0.0011 g.

3. Soviel Ammonchlorid zugesetzt, dafs beim Ausfällen des Niederschlags 5 g zugegen waren.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0.1957	0.0044	0.2001
0.1956	0.0044	0.2000

Im Filtrat:

P_2O_5 : Spur
MgO : 0.0032 g.

Endlich wurde noch folgender Versuch angestellt: Eine 0.70 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechende Menge Magnesiumammoniumphosphat wurde in 10 ccm verdünnter Salzsäure aufgelöst, mit 123 ccm einer übersättigten Ammonchloridlösung und 67 ccm 10%iger Ammoniaklösung versetzt. Der Niederschlag entstand also in 200 ccm einer annähernd gesättigten Ammonchloridlösung. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag von der Lösung getrennt und beide gesondert untersucht.

Im Niederschlag:

Als $Mg_2P_2O_7$ gefundene P_2O_5	Flüchtige P_2O_5	Gesamte P_2O_5
0.4314	0.0156	0.4470

In der Lösung:

P_2O_5 : Mit Molybdänlösung deutlich erkennbar, jedoch zur Bestimmung zu unbedeutend,
MgO : 0.0127.

Es fällt also auch ohne Magnesiumchloridüberschufs die gesamte Phosphorsäure nieder, selbst in konzentrierter Ammonchloridlösung. Der Niederschlag besitzt aber nie die richtige Zusammensetzung. Er enthält stets zuviel Phosphorsäure, und zwar einen um so gröfseren Überschufs davon, je konzentrierter die Ammonsalzlösung ist, in der er entsteht. Diesen Fehler vermag die Anwesenheit einer Magnesiumchloridmenge nicht zu verhindern, welche zur Bildung eines Niederschlags von richtiger Zusammensetzung gerade ausreicht.

Es bleibt nunmehr noch übrig zu untersuchen, wie der Niederschlag zusammengesetzt ist, der bei Magnesiumchloridüberschufs entsteht. Alle hierüber angestellten Versuche zeigten übereinstimmend, dafs der bei Magnesiumchloridüberschufs entstehende Niederschlag stets mindestens soviel Magnesia enthält, als der Zusammensetzung $MgNH_4PO_4$ entspricht, selbst in konzentrierter Ammonsalzlösung. Während also das Ammonsalz einen so wesentlichen Einfluſs auf die Zusammensetzung eines ohne Magnesiumsalzüberschufs gefällten Niederschlags ausübt, ist es vollkommen einflufslos, wenn bei der Fällung ein solcher vorhanden ist. Es stand deshalb zu hoffen, dafs durch das Fällen bei Magnesiumsalzüberschufs eine genaue Phosphorsäurebestimmung ermöglicht würde. Leider hat sich diese Hoffnung nicht erfüllt, da eine neue Fehlerquelle hinzukommt, die kaum mit vollkommener Sicherheit auszuschliefsen ist:

Bei Überschufs an Magnesiumsalz fällt nur dann reines $MgNH_4PO_4$ aus, wenn bei seinem Entstehen blofs gerade soviel freies Ammoniak vorhanden ist, als zu seiner Abscheidung eben ausreicht. Jeder Überschufs an Ammoniak bewirkt, dafs der Niederschlag zuviel Magnesia enthält.

Wenn man zu der Phosphorsäurelösung, welche Magnesiumsalz im Überschufs enthält, mit der äufsersten Vorsicht so langsam Ammoniaklösung zufügt, dafs der Niederschlag vollkommen Zeit findet, sich in neutraler Flüssigkeit abzuscheiden, dann besitzt er die richtige Zusammensetzung. Selbstverständlich mufs man schliefslich einen Überschufs an Ammoniak zusetzen, um sicher zu sein, dafs der Niederschlag sich vollkommen abscheidet. Dieser Überschufs schadet aber nur dann nichts, wenn der Niederschlag schon vollkommen ausgeschieden ist.

Lange glaubte ich, dafs es möglich sein müsse, die Ammoniakzugabe so einzurichten, dafs ein Niederschlag von der gewünschten Zusammensetzung entsteht, auch wenn nur soviel Sorgfalt beobachtet wird, als praktisch durchführbar erscheint. Ich neutralisierte die ammoniakalische Phosphorsäurelösung mit Salzsäure, d. h. fügte nur soviel zu, bis der entstehende gelbe Niederschlag eben anfing, sich nicht mehr sofort zu lösen und die Lösung nicht mehr nach Ammoniak roch, setzte neutrale ammonchloridhaltige Magnesiumchloridlösung zu und sodann tropfenweise unter Umrühren soviel verdünnte Ammoniaklösung, bis eben ein Niederschlag entstand. Sowie dies eintrat, hörte ich mit der Ammoniakzugabe auf, liefs eine Weile stehen, fügte noch

eine geringe Menge Ammoniak zu und nach abermaliger Pause endlich einen Überschufs davon. Zuweilen erhielt ich bei diesem Verfahren das richtige Ergebnis, in der Regel jedoch wogen die geglühten Niederschläge etwas (0 — 1.5 mg) zuviel und gaben mehr oder weniger stark die Tollenssche Reaktion mit Silbernitrat. Es läfst sich nicht leugnen, dafs für viele Zwecke diese Annäherung an die Wahrheit genügt, es wäre aber doch wünschenswert, ein Verfahren zu finden, das noch viel höhere Genauigkeit gewährleistet.

Die Gegenwart von Ammonsalz bei der Fällung in sehr grofsen Mengen vermag durchaus nicht zu verhindern, dafs der Niederschlag zuviel Magnesiumoxyd enthält. Diese Erscheinung deutet darauf hin, dafs nicht basische Magnesiumverbindungen mechanisch durch den rasch entstehenden Niederschlag mit niedergerissen werden, sondern dafs bei Ammoniak- und Magnesiumsalzüberschufs ein Teil der Phosphorsäure als Trimagnesiumphosphat fällt.

Die Abscheidung der Phosphorsäure als reines $MgNH_4PO_4$ scheitert also an der Schwierigkeit, jeden Ammoniaküberschufs beim Entstehen des Niederschlags fernzuhalten. Ich versuchte auch, die Neutralität der Flüssigkeit mit Hilfe eines Indikators zu überwachen, aber ebenfalls ohne Erfolg.

Wenn man die ammoniakalische Lösung von Ammoniumphosphat, die eine grofse Menge von Ammonmolybdat enthält, mit Salzsäure versetzt, solange der sich bildende gelbe Niederschlag immer noch verschwindet, erhält man schliefslich eine Lösung, welche blaues Lakmuspapier rötet, in der wahrscheinlich freie Phosphormolybdänsäure vorhanden ist. Bringt man nun Magnesiumchlorid im Überschufs und sodann Ammoniak zu, so bildet sich jedenfalls zunächst Ammoniumphosphomolybdat, und erst ganz allmählich leitet ein weiterer Zusatz von Ammoniak den Zerfall dieses Moleküls und die Ausscheidung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat ein. Es erscheint deshalb sehr leicht erklärlich, dafs es aufserordentlich schwierig ist, den gerade ausreichenden Ammoniakzusatz genau zu bemessen.

Auch eine andere Erscheinung, die beim Fällen der Phosphorsäure aus annähernd neutraler Lösung bei Gegenwart von Ammonmolybdat stets eintritt, wird durch diese Überlegung verständlich, nämlich dafs der Niederschlag sehr merkliche und oft sehr störende Mengen freier Molybdänsäure enthält. Dieselbe rührt von der Zersetzung der Phosphormolybdänsäure durch Ammoniak und Magnesiumchlorid her. Da die freie Molybdänsäure in Wasser schwer löslich

ist, scheidet sie sich zugleich mit dem entstehenden Magnesiumammoniumphosphat ab, wird von diesem zum Teil eingehüllt und vermag sich deshalb in dem später zugesetzten Ammoniak nicht vollständig zu lösen.

Die Abscheidung freier Molybdänsäure tritt natürlich nicht ein, wenn schon vor der Phosphorsäurefällung Ammoniak in genügender Menge vorhanden ist. Dann hat das Ammoniak die Molybdänsäure in leicht lösliches Ammonmolybdat verwandelt, das aus dem Phosphorsäureniederschlag vollständig ausgewaschen werden kann.

Die besprochenen Schwierigkeiten bei der Herstellung eines reinen Niederschlags von $MgNH_4PO_4$ sind nicht so grofs bei Abwesenheit von Molybdänsäure und bei nur geringem Magnesiumchloridüberschufs. Ich versuchte deshalb auch dadurch eine genaue Phosphorsäurebestimmung zu ermöglichen, dafs der nach Peitzsch, Rohn und Wagner gefällte, ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit einer geringen Menge Magnesiumchlorid versetzt und durch Ammoniak vorsichtig wieder ausgefällt wurde. Die Ergebnisse nähern sich der Wahrheit auch vielmehr als die durch einmalige Fällung erhaltenen, sie sind aber immerhin noch nicht zuverlässig genug, überdies zusehr von der Geschicklichkeit und Sorgfalt des Arbeiters abhängig, und das ganze Verfahren ist zu umständlich, um für praktische Zwecke verwertbar zu sein.

Die bisher gefundenen Eigenschaften des Niederschlags von Magnesiumammoniumphosphat geben den Schlüssel zum Verständnis der Ergebnisse, welche die verschiedenen Modifikationen der Molybdänmethode liefern.

Nach Peitzsch, Rohn und Wagner fügt man zu einer Lösung von Ammoniumphosphat in überschüssigem Ammoniak nach und nach Magnesiumchlorid. Der Zusatz geschieht langsam genug, dafs fast die gesamte Phosphorsäure ausfällt, ehe ein Überschufs an Magnesiumchlorid vorhanden ist. Die anwesenden Ammonsalze haben also Gelegenheit, ihren Einflufs in der oben beschriebenen Weise geltend zu machen. Der Niederschlag enthält deshalb immer zu wenig Magnesia, und beim Glühen ist eine entsprechende Menge Phosphorsäure flüchtig. Von der sehr geringen Phosphorsäuremenge, welche erst bei Magnesiumchloridüberschufs fällt, mufs selbstverständlich ein kleiner Teil als Trimagnesiumphosphat fallen, da alle Bedingungen dazu vorhanden sind. Wenn man aber bedenkt, dafs sich ein gröfserer Niederschlag beim Verfahren nach Peitzsch, Rohn und Wagner fast augenblicklich abscheidet, mufs man ohne

weiteres einsehen, dafs diese Spuren Trimagnesiumphosphat überhaupt nicht nachgewiesen werden können. Wohl aber ist es möglich, dafs bei der Bestimmung sehr kleiner Phosphorsäuremengen nach dem Wagnerschen Verfahren der viel langsamer ausfallende Niederschlag erst teilweise oder ganz bei Magnesiumsalzüberschufs entsteht. Deshalb findet man bei der Bestimmung sehr geringer Phosphorsäuremengen leicht zu viel.

Lange nicht so einfach liegen die Verhältnisse beim Verfahren nach Abesser, Jani und Märcker. In ihrer Abhandlung geben dieselben genaue Regeln zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (s. oben S. 4). Sie schreiben vor, den beim Lösen des gelben Niederschlags unvermeidlichen Ammoniaküberschufs mit Salzsäure zu neutralisieren, „bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr schnell, sondern nur allmählich wieder auflöst“, die Magnesiamischung zur „schwach ammoniakalischen Lösung“ zu fügen und sodann $^1/_3$ des Volumens 10 %ige Ammoniaklösung zuzugeben. Wenn sich aber der durch das Zufügen von Salzsäure entstehende Niederschlag nur noch langsam löst, ist die Flüssigkeit gar nicht mehr ammoniakalisch, sondern schon schwach sauer, wie bereits oben hervorgehoben wurde. Fügt man neutrale Magnesiumchloridlösung hinzu, so entsteht kein Niederschlag; beim Zufügen ammoniakalischer Magnesiumchloridlösung bewirkt jedoch das Ammoniak den Beginn der Abscheidung. Ja es kann sogar der Fall eintreten, dafs das verdünnte Ammoniak der Magnesiamischung noch nicht einmal genügt. Dann fällt nur ein Teil des Niederschlags oder gar nichts aus, und die Fällung vollzieht sich erst bei der nachfolgenden Ammoniakzugabe. Abesser, Jani und Märcker sagen nichts über die Art des Zufügens von Magnesiamischung und Ammoniak. Erst seit dem Erscheinen der Abhandlung von Peitzsch, Rohn und Wagner ist es allgemein bekannt, dafs das Ergebnis der Bestimmung wesentlich dadurch beeinflufst wird, ob die Fällung schnell oder langsam geschieht. Man sieht, dafs die Verhältnisse sehr verschieden sind, unter denen der Niederschlag entstehen kann. Der Einflufs aller dieser Verhältnisse auf das Ergebnis der Bestimmung mufs untersucht werden.

Nach dem, was oben über die Eigenschaften des Niederschlags gesagt wurde, sind drei verschiedene Zustände bei seinem Entstehen besonders zu beachten:

1. Der Niederschlag entsteht in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, die keinen Magnesiumsalz-

überschufs enthält. Die Folge ist: Die in der Flüssigkeit vorhandenen Ammonsalze bewirken, dafs der Niederschlag weniger Magnesia enthält, als der normalen Zusammensetzung entspricht. Dann ist ein Teil der Phosphorsäure bei starker Glut flüchtig, und das Ergebnis fällt zu niedrig aus.

2. Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschufs, und während seiner Abscheidung ist niemals Ammoniaküberschufs vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag besitzt die normale Zusammensetzung, das Ergebnis fällt richtig aus.

3. Der Niederschlag entsteht bei Magnesiumsalzüberschufs, und während seiner Abscheidung ist stets Ammoniaküberschufs vorhanden. Die Folge ist: Der Niederschlag enthält mehr Magnesiumoxyd, als der normalen Zusammensetzung entspricht, das Ergebnis fällt zu hoch aus.

Vergegenwärtigt man sich die praktische Ausführung der Fällung nach Abesser, Jani und Märcker, so sieht man leicht ein, dafs dabei folgendes eintreten kann:

A. Der gesamte Niederschlag bildet sich im Zustand 1. Dies geschieht, wenn das Ammoniak der Magnesiamischung, mit der tropfenweise unter Umrühren gefällt wird, so stark ist, dafs alle Phosphorsäure ohne Magnesiaüberschufs in der Flüssigkeit ausfällt. Der darauf folgende Magnesiumchlorid- und Ammoniakzusatz ist dann einflufslos, und das Ergebnis stimmt mit dem nach dem Wagnerschen Verfahren erhaltenen überein.

B. Bei der Bildung des Niederschlags treten nacheinander alle drei Zustände ein Dies geschieht, wenn man tropfenweise unter Umrühren die Magnesiamischung zugiebt und das Ammoniak derselben von solcher Konzentration ist, dafs die Abscheidung des Niederschlages bei Magnesiamangel beginnt, aber bei Magnesiaüberschufs noch andauert. Hier können sich die Fehler fast ausgleichen.

Die Bildung des Niederschlags ausschliefslich im Zustand 2 ist, wie oben dargelegt wurde, praktisch nicht durchführbar.

C. Wenn man tropfenweise unter Umrühren Magnesiamischung und Ammoniak zugiebt, bildet sich der Niederschlag meist nur im 2. und 3. Zustand. Das $2^1/_2$%ige Ammoniak der üblichen Magnesiamischung ist so schwach, dafs der Niederschlag erst bei Magnesiaüberschufs zu entstehen beginnt. Dann wird das Ergebnis zu hoch

und zwar um so mehr, je schneller man die Fällung ausführt, ein je geringerer Teil des Niederschlags sich also in neutraler Flüssigkeit bilden kann.

D. Im 3. Zustand allein bildet sich der Niederschlag, wenn man Magnesiamischung und Ammoniak schnell zufügt. Das Ergebnis ist dann noch mehr zu hoch als bei C.

Alle diese Folgerungen aus den Eigenschaften des Niederschlags werden durch den direkten Versuch mit Phosphorsäurebestimmungen nach Abesser, Jani und Märcker vollkommen bestätigt. Auch die Ergebnisse der Citratmethode, also der Phosphorsäurefällung in ammoniakalischer Lösung mit Magnesiamischung bei Gegenwart von viel Ammoncitrat, bestätigen die bisher gewonnenen Ansichten über die Eigenschaften des Magnesiumammoniumphosphats. Das Ammoncitrat verhindert fast ganz das Ausfallen von Calcium-, Eisen-, Aluminiumphosphat in ammoniakalischer Flüssigkeit, deshalb wird die auf diese Thatsache gegründete Citratmethode, die schnell zum Ziele führt, sehr häufig verwendet, obwohl allgemein bekannt ist, dafs die annähernd richtigen Ergebnisse derselben nur durch Ausgleichung zweier Fehler zu stande kommen: Einerseits enthält der Niederschlag stets Kalk und giebt die Tollenssche Reaktion auf Orthophosphat und andererseits wird eine geringe Menge Phosphorsäure am Ausfallen verhindert. — Das Ammoncitrat verzögert die Abscheidung des Niederschlags so, dafs derselbe erst nach dem Zufügen der gesamten Magnesiamischung zu entstehen anfängt. Der Niederschlag bildet sich also im Zustand 3 und mufs deshalb auch bei Abwesenheit von Kalk die Tollenssche Reaktion geben, weil er Trimagnesiumphosphat enthält. Fügt man aber absichtlich zu einer Ammoncitrat enthaltenden ammoniakalischen Phosphorsäurelösung, die jedoch frei von allen Basen ist, die mit Phosphorsäure schwer lösliche Verbindungen eingehen können, so langsam Magnesiamischung, dafs sich die Hauptmenge des Niederschlags bei Magnesiumchloridmangel bildet, dann fällt der gröfste Teil im Zustand 1 und nur ein geringerer Teil im Zustand 3 aus. Es mufs also bei starker Glut Phosphorsäure flüchtig sein. Alles dies wird durch den Versuch bestätigt; nur zeigt sich, dafs auch trotz des schnellen Zufügens der Magnesiamischung eine kleine Menge der gefällten Phosphorsäure flüchtig ist. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dafs sich aus kalkfreier Phosphorsäurelösung der Niederschlag trotz der Gegenwart von Ammoncitrat ziemlich schnell abzuscheiden beginnt, dafs also doch auch beim schnellen Zufügen des

Fällungsmittels eine geringe Menge Phosphorsäure bei Magnesiamangel ausfällt.

Im folgenden sind nun die Ergebnisse einiger Phosphorsäurebestimmungen in einer Natriumphosphatlösung nach dem Verfahren von Abesser, Jani und Märcker und der Citratmethode zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch das Resultat der direkten Fällung mit Magnesiamischung, das nach dem Verfahren von Peitzsch, Rohn und Wagner und das nach der von mir versuchten und oben (S. 14) beschriebenen Modifikation der Molybdänmethode erhaltene mit angeführt. Der Phosphorsäuregehalt der Lösung wurde in der später zu beschreibenden Weise festgestellt. Bei jeder Bestimmung wurde, wie stets, das Glühen der vollkommen weifsen Niederschläge solange fortgesetzt, bis dieselben, längere Zeit über dem Gebläse erhitzt, durchaus nicht mehr an Gewicht abnahmen. Die geglühten Niederschläge wurden mit der Tollensschen Reaktion auf Trimagnesiumphosphat geprüft und während des Glühens etwa flüchtige Phosphorsäure durch das Auflegen mit Magnesiumoxyd versehener Deckel festgehalten. Bei den durch direkte Fällung, nach der Wagnerschen und der Citratmethode erhaltenen Niederschlägen konnte auf diese Weise auch die Menge der flüchtigen Phosphorsäure ermittelt werden. Selbstverständlich überzeugte ich mich vorher auf das genaueste, dafs die mit Magnesiumoxyd versehenen Tiegeldeckel nicht unter dem Einflufs des verbrennenden Gases allein an Gewicht zunahmen. Bei hohem Schwefelgehalt des Gases ist ein solcher Fall wohl denkbar. Die quantitative Bestimmung gelingt nicht, wenn ein Teil der Phosphorsäure in annähernd neutraler Lösung gefallen ist, wegen der grofsen Menge beigemengter Molybdänsäure. Diese wird in der Hitze leicht teilweise reduziert und kann in diesem Zustande von dem präparierten Deckel nicht mehr vollständig durch Erhitzen entfernt werden, selbst nicht in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff oder Stickstoffsauerstoffverbindungen. Ich mufste mich deshalb in diesem Falle auf qualitative Prüfung beschränken.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor: Die Ergebnisse der Molybdänmethode sowohl in der Modifikation von Peitzsch, Rohn und Wagner als in der von Abesser, Jani und Märcker entsprechen keineswegs hohen Anforderungen an Zuverlässigkeit. Es erscheint überhaupt praktisch unmöglich, die Phosphorsäure, deren Menge man nach der Molybdänmethode finden will, stets in vollkommen reines Magnesiumpyrophosphat quantitativ überzuführen. Die genaue Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes einer Substanz ist

Analysen von Dinatriumphosphatlösung.

Zur Analyse verwandt 50 ccm Lösung = 0.1450 P_2O_5, entsprechend 0.2266 $Mg_2P_2O_7$.

	Gewicht des geglühten Niederschlags	Abweichung vom richtigen Gewicht	Flüchtige P_2O_5	Tollensche Reaktion
A. Molybdänmethode.				
1. Nach Abesser, Jani und Märcker.				
Fällung schnell	0.2305	+ 0.0039	keine P_2O_5 flüchtig	sehr starke Gelbfärbung
	0.2320	+ 0.0054		
	0.2299	+ 0.0033		
	0.2301	+ 0.0035		
Fällung langsam	0.2281	+ 0.0015		deutliche Gelbfärbung
	0.2283	+ 0.0017		
	0.2288	+ 0.0022		
	0.2279	+ 0.0013		
Fällung mit sehr stark ammoniakal. Magnesiamischung, so dafs der Niederschlag bei Magnesiamangel entsteht.	0.2235	— 0.0031	viel P_2O_5 flüchtig	keine Gelbfärbung
	0.2235	— 0.0031		
2. Nach Peitzsch, Rohn und Wagner.	0.2230	— 0.0036	0.0021 flüchtig	keine Gelbfärbung
	0.2233	— 0.0033	0.0021 flüchtig	
3. In der von mir versuchten Weise (s. Seite 14).	0.2270	+ 0.0004	keine P_2O_5 flüchtig	schwache Gelbfärbung
	0.2278	+ 0.0012		
B. Citratmethode.				
Magnesiamischung schnell zugefügt	0.2262	— 0.0004	0.0011 flüchtig	deutliche Gelbfärbung
Mangnesiamisch. äufserst langsam zugefügt	0.2188	— 0.0078	0.0054 flüchtig	
C. Direkte Fällung.				
Zur Phosphorsäurelösung 20 ccm 10%ige Ammoniaklösung gefügt und sodann sehr vorsichtig Magnesiamischung.	0.2266	0.0000	0.0002 flüchtig	sehr schwache Gelbfärbung
	0.2272	+ 0.0006	0.0001 flüchtig	

darum nur noch möglich durch Korrektion des Analysenbefundes, vorausgesetzt, dafs sich der Analysenfehler bei derselben Phosphorsäuremenge konstant erweist. Nun ist oben dargelegt worden, dafs die Ergebnisse nach Märcker zwar der Wahrheit oft näher kommen als die der Wagnerschen Ausführungsweise, aber von sovielen Umständen abhängen, dafs Parallelanalysen schwerlich gut übereinstimmen können. Überdies ist die Ausführung der Methode in manchen Punkten unbequem. Besonders die zugleich mit dem Niederschlag ausfallende Molybdänsäure (siehe S. 15) ist sehr lästig. Ihre vollständige Entfernung beim Glühen erfordert Geschicklichkeit und Übung und oft ebensoviel Zeit als das Austreiben der flüchtigen Phosphorsäure beim Wagnerschen Verfahren. Dagegen ist das letztere sehr bequem in der Ausführung und zeigt so einfache Verhältnisse, dafs seine Resultate gut übereinstimmen müssen, wenn die leicht verständlichen Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden.

Ich habe deshalb die Analysenfehler beim Verfahren nach Peitzsch, Rohn und Wagner festzustellen versucht und diese Bestimmungen zu Grunde gelegt für eine Korrektionstafel, deren Gebrauch ich zu Phosphorsäureanalysen empfehle. Als Ausgangsmaterial diente eine Orthophosphorsäurelösung, aus Silberphosphat in der oben beschriebenen Weise unter sorgsamer Beobachtung aller bekannten Vorsichtsmafsregeln dargestellt, so dafs die zu jeder Bestimmung verwandte Phosphorsäuremenge mit möglichster Sicherheit genau bekannt war.

Die gesamte Phosphorsäurelösung wog 1503.76 g und enthielt nach der Rechnung 5.08403 g P_2O_5. 1 g der Lösung entsprach also 3.3809 mg P_2O_5. Um zu Parallelbestimmungen mehrere wenigstens bis auf 0.015 ccm gleich grofse Volumina abmessen zu können, wurde eine Bürette mit Schwimmer benutzt und eines der abgemessenen Volumina stets gewogen. Die Bestimmungen sind also unabhängig von Mefsgefäfsfehlern.. Kaum hervorgehoben braucht zu werden, dafs ich mit vollkommen zuverlässiger Wage, genauen Gewichten, erprobten Platintiegeln etc. arbeitete, um jeden fremden Einflufs, soweit überhaupt möglich, auszuschliefsen. Die Analysen, deren Ergebnisse hier tabellarisch zusammengestellt sind, wurden genau nach der später folgenden Vorschrift ausgeführt. Stets wurde als Gewichtsverhältnis zwischen $Mg_2P_2O_7$ und der entsprechenden Menge P_2O_5 100 : 64 angenommen.

Dafs der Fehler bei der Bestimmung einzig und allein durch die Flüchtigkeit eines Teiles der Phosphorsäure bei hoher Glut

bedingt ist, zeigt wiederum die Zunahme des mit Magnesiumoxyd versehenen Tiegeldeckels. Dieselbe bietet eine hübsche Kontrolle für die Richtigkeit des Untersuchungsergebnisses und ein bequemes Mittel für den Analytiker, bei jeder Phosphorsäureanalyse den Fehler selbst zu bestimmen. Nur ist es dann nötig, den Niederschlag sorgsam von Ammonmolybdat auszuwaschen und sich die Gewifsheit zu verschaffen, dafs der Schwefelgehalt des Heizgases keine Fehlerquelle bildet. Nur bei der Bestimmung sehr hoher Phosphorsäuremengen bleibt die Tiegeldeckelzunahme etwas hinter dem Phosphorsäureverlust zurück, vielleicht blofs deshalb, weil das Magnesiumoxyd nicht im stande ist, soviel Phosphorsäure schnell genug zu binden.

Eine übersichtliche Korrektionstafel erhält man, wenn man die durch die Analyse gefundenen Mengen Pyrophosphat als Abscissen, die zugehörigen Phosphorsäureverluste, auch in Magnesiumpyrophosphat ausgedrückt, als Ordinaten einer Kurve in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt, wie es auf beigegebener Skizze geschehen ist.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure befolge man nachstehende Vorschrift:

Die Abscheidung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung und das Auswaschen des gelben Niederschlags geschieht nach den bewährten Regeln. Man hüte sich nur vor Abscheidung freier Molybdänsäure durch zu hohes Erhitzen oder zu langes Stehenlassen. Der ausgewaschene Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat wird in 100 ccm kalter $2^1/_2$%iger Ammoniaklösung gelöst und sodann tropfenweise unter Umrühren mit ungefähr soviel Kubikcentimeter der üblichen Magnesiamischung[1] versetzt, als Centigramme P_2O_5 vorhanden sind. Um einen Anhalt über die Geschwindigkeit des Zutröpfelns zu geben, sei gesagt, dafs das Zufügen von 10 ccm mindestens 1 Minute in Anspruch nehmen möge. Ein viel schnellerer Zusatz ist nicht ratsam. Nach dem Fällen wird der Niederschlag einmal kräftig umgerührt und nach mindestens 3stündigem Stehen filtriert, mit $2^1/_2$%igem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet, mitsamt dem Filter in einen wohlgereinigten, über dem Gebläse gut ausgeglühten Platintiegel gebracht und geglüht. Nachdem das Filter

[1] 55 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 70 g Ammonchlorid in 1 l $2^1/_2$%iger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

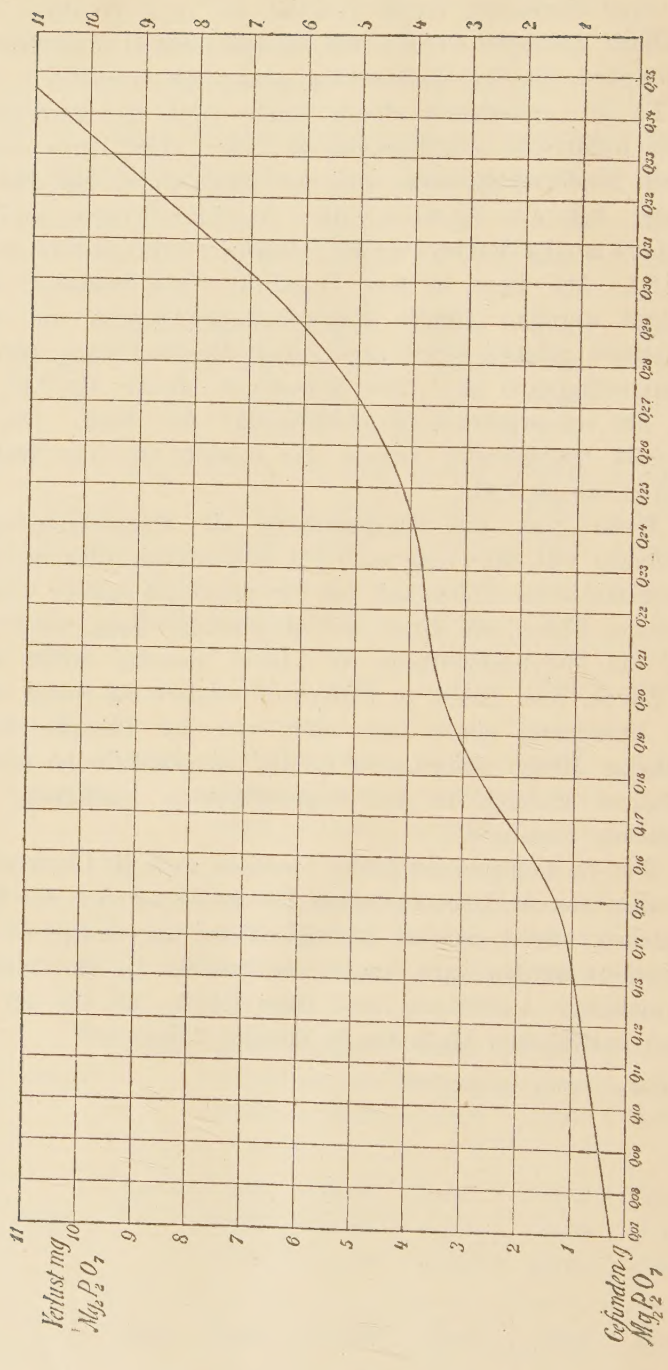
Zur Bestimmung verwandt:		Gewicht des geglühten Niederschlags:		Verlust bei der Analyse:		Zunahme des MgO-Deckels:
P_2O_5 =	$Mg_2P_2O_7$	$Mg_2P_2O_7$ =	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$ =	P_2O_5	P_2O_5
0.04998	0.0781	0.0778	0.04979	0.0003	0.0002	0.0002
		0.0778	0.04979	0.0003	0.0002	0.0002
		Mittel: 0.0778	0.04979	0.0003	0.0002	0.0002
0.07465	0.1166	0.1160	0.07424	0.0006	0.0004	0.0005
		0.1158	0.07411	0.0008	0.0005	0.0005
		Mittel: 0.1159	0.07418	0.0007	0.0005	0.0005
0.09975	0.1559	0.1545	0.09888	0.0014	0.0009	0.0009
		0.1543	0.09875	0.0016	0.0010	0.0011
		Mittel: 0.1544	0.09882	0.0015	0.0009	0.0010
0.12487	0.1951	0.1919	0.12282	0.0032	0.0021	0.0020
		0.1920	0.12288	0.0031	0.0020	0.0021
		Mittel: 0.1920	0.12285	0.0031	0.0020	0.0021
0.14998	0.2343	0.2305	0.14752	0.0038	0.0025	0.0023
		0.2307	0.14765	0.0036	0.0023	0.0022
		Mittel: 0.2306	0.14759	0.0037	0.0024	0.0023
0.17465	0.2729	0.2677	0.17133	0.0052	0.0033	0.0027
		0.2684	0.17179	0.0045	0.0029	0.0027
		Mittel: 0.2681	0.17156	0.0048	0.0031	0.0027
0.19965	0.3120	0.3042	0.19469	0.0078	0.0050	0.0039
		0.3052	0.19533	0.0068	0.0043	0.0035
		Mittel: 0.3047	0.19501	0.0073	0.0047	0.0037
0.22467	0.3510	0.3406	0.21798	0.0104	0.0067	0.0060
		0.3402	0.21773	0.0108	0.0069	0.0062
		Mittel: 0.3404	0.21786	0.0106	0.0068	0.0061

bei schief liegendem Tiegel verkohlt ist, darf die Hitze nur ganz allmählich gesteigert werden und solange nicht über mittlere Rotglut hinausgehen, bis der Niederschlag ganz weifs erscheint.

Es ist grundfalsch, durch starke Glut das Verbrennen der letzten Kohlereste beschleunigen zu wollen. Erst einen vollkommen weifsen Niederschlag setze man der Gebläsehitze aus und zwar so lange, bis das Gewicht des Niederschlags auch nach längerem (halbstündigem) Glühen vollkommen konstant bleibt. Auf diese letztere Vorschrift mufs besonders sorgfältig geachtet werden. (Reines Magnesiumpyrophosphat und ein guter Platintiegel nehmen selbst nach stundenlangem Glühen kein einziges Zehntelmilligramm ab.) Zur gewogenen Menge $Mg_2P_2O_7$ addiere man die entsprechende Korrektionszahl der Tafel. Die Summe, mit 0,64 multipliziert, ergiebt das Gewicht der zur Analyse verwandten Menge P_2O_5.

Wenn man die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmen will, fälle man auch bei Abwesenheit aller Basen, die in ammoniakalischer Flüssigkeit mit Phosphorsäure schwer lösliche Verbindungen bilden, nie direkt mit Magnesiamischung, sondern wende stets die Molybdänmethode an. Denn dieselbe erfüllt nicht nur den Zweck, jene Basen zu entfernen, sondern sie bringt auch eine ganz bestimmte, einzig und allein von der Phosphorsäuremenge abhängige Menge Ammonsalze in die ammoniakalische Lösung und ermöglicht dadurch in der vorgeschlagenen Ausführung übereinstimmende Resultate.

Wie die angegebenen Zahlen beweisen, geht die Übereinstimmung der einzelnen Analysenergebnisse bis an die Grenze des überhaupt Möglichen. Setzt man die Richtigkeit der Korrektion, die ja stets kontrolliert werden kann, voraus, so erreicht die Molybdänmethode bei einfacher Ausführung eine Genauigkeit, die sie mit unseren besten analytischen Methoden in dieselbe Linie stellt

Pommritz, im Januar 1893.

Correctionstafel zur Phosphorsäurebestimmung.